

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 26 January 2001 (26.01.01)	
International application No. PCT/EP00/04694	Applicant's or agent's file reference K 51342/7ch
International filing date (day/month/year) 23 May 2000 (23.05.00)	Priority date (day/month/year) 25 May 1999 (25.05.99)
Applicant GIERING, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

21 December 2000 (21.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Olivia TEFY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

9

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference K 51342/7ch	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/04694	International filing date (day/month/year) 23 May 2000 (23.05.00)	Priority date (day/month/year) 25 May 1999 (25.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B42D 15/00,		
Applicant GIESECKE & DEVRIENT GMBH		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 21 December 2000 (21.12.00)	Date of completion of this report 17 July 2001 (17.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/04694

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-15, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-20, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/3 - 3/3, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PC/EP 00/04694

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The closest prior art is known from DE-A-41 26 461, which has already been acknowledged and describes dye-loaded inorganic molecular sieves and their production methods. Moreover, EP-A-0 522 627, which has also been acknowledged, describes luminescent substances in which lanthanide ions are introduced into zeolithe cavities. The claimed subject matter differs therefrom in that dye-loaded molecular sieves whose structure forms an optical resonator or which show stimulated luminescence without an external resonator, are used for producing valuable documents and security elements and for making products and checking luminescent substances. The valuable document as per Claim 1, the security element as per Claim 15, the methods as per Claims 18 and 19 and the use as per Claim 20 are therefore novel.

The application thus proposes a valuable document and a security element for marking any products with at least one luminescent substance that can be easily detected and identified. Further advantages are listed in the passage from page 6, line 17 to page 7, line 3.

The combined teachings of the citations do not suggest the presently claimed subject matter that solves this problem,

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

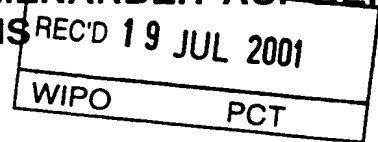
PCT/JP 00/04694

even in view of WO-A-97/10307, which describes security marks by means of fluorescent dyes.

Since the citations do not suggest that the claimed subject matter would achieve the advantageous effects mentioned in the application, said subject matter involves an inventive step.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts K 51342/7so	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/04694	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 25/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B42D15/00		
Anmelder GIESECKE & DEVRIENT GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 21/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 17.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Giannitsopoulos, G Tel. Nr. +49 89 2399 2795 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-15 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-20 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**

Der nächstliegende Stand der Technik ist aus der bereits gewürdigten *DE-A-4126461* bekannt, welche farbstoffbeladene anorganische Molekularsiebe und ihre Herstellungsverfahren beschreibt. Ferner offenbart die ebenso gewürdigte *EP-A-0522627* lumineszenzfähige Stoffe, bei welchen in Hohlräume von Zeolithen Lanthanid-Ionen eingebracht sind. Hiervon unterscheidet sich der Anmeldungsgegenstand dadurch, daß farbstoffbeladene Molekularsiebe, deren Struktur einen optischen Resonator ausbildet bzw. welche ohne äußeren Resonator eine stimulierte Lumineszenz zeigen, zur Herstellung von Wertdokumenten und Sicherheitselementen und zur Markierung von Produkten und Überprüfung von lumineszierenden Substanzen verwendet werden. Entsprechend sind das Wertdokument nach Anspruch 1, das Sicherheitselement nach Anspruch 15, die Verfahren nach den Ansprüchen 18 und 19 und die Verwendung nach Anspruch 20 neu.

Dadurch werden ein Wertdokument sowie ein Sicherheitselement zur Markierung von beliebigen Produkten mit wenigstens einem Lumineszenzstoff vorgeschlagen, der einfach nachweisbar und identifizierbar ist. Weitere Vorteile werden in der Passage von Seite 6, Zeile 17 bis Seite 7, Zeile 3 angeführt.

Der vorliegende Anspruchsgegenstand, der diese Aufgabe löst, wird durch die kombinierten Lehren der zitierten Entgegenhaltungen (auch in Hinblick auf die *WO-A-97/10307*, die Sicherheitsmarkierungen mit fluoreszierenden Farbmitteln beschreibt) nicht nahegelegt.

Da aus den zitierten Entgegenhaltungen nicht hervorgeht, daß die in der Anmeldung genannten vorteilhaften Wirkungen durch den Anspruchsgegenstand erreichbar wären, beruht dieser auf einer erfinderischen Tätigkeit.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. November 2000 (30.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/71363 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B42D 15/00**,
C09D 11/00, D21H 21/48

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/04694**

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Mai 2000 (23.05.2000)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 23 959.2 25. Mai 1999 (25.05.1999) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE/DE]**;
Prinzregentenstrasse 159, D-81677 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GIERING, Thomas**
[DE/DE]; Xaver-Hamberger-Weg 19, D-85614 Kirchseeon
(DE). **HOPPE, Rainer** [DE/DE]; Düsseldorf Strasse
23, D-90425 Nürnberg (DE). **ATTENBERGER, Thomas**
[DE/DE]; Goldnesselweg 25, D-85586 Poing (DE).

(74) Anwalt: **KLUNKER, SCHMITT-NILSON, HIRSCH**;
Winzererstrasse 106, D-80797 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT,**
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH,**
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **VALUABLE DOCUMENT**

(54) Bezeichnung: **WERTDOKUMENT**

(57) Abstract: The invention relates to a valuable document such as bonds, identification cards or the like, having at least one characteristic of authenticity in the form of a luminescent substance. The luminescent substance has particles consisting of a molecular sieve charged with colorant, the structure of said sieve forming an optical resonator. At least one colorant can be excited for stimulated emission in said resonator, wherein the colorant is inserted in the cavities of the molecular sieve or is located in the inner and outer surfaces of the molecular sieve and transition to stimulated emission is accompanied by a detectable change in the luminescence properties of the colorant.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Wertdokument, wie Wertpapier, Ausweiskarte oder dergleichen, mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz. Die lumineszierende Substanz weist Partikel auf, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur eine optischen Resonator ausbildet. In diesem Resonator kann zumindest ein Farbstoff zu stimulierter Emission angeregt werden, wobei der Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht.

WO 00/71363 A1

Wertdokument

Die Erfindung betrifft ein Wertdokument, wie Wertpapier, Ausweiskarte oder dergleichen, mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz. Die Erfindung betrifft ferner ein Sicherheitselement mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz sowie ein Verfahren zur Markierung von Produkten, wobei das Produkt mit einer lumineszierenden Substanz versehen wird.

10 Zur Markierung von Produkten werden insbesondere für Sicherheitsanwendungen seit langem lumineszierende Substanzen eingesetzt. Der Vorteil einer derartigen Markierung liegt darin, dass bei geeigneter Beleuchtung des markierten Objekts die lumineszierenden Substanzen mit hoher Intensität emittieren und damit detektierbar sind, während Bereiche ohne die lumineszierenden Substanzen im Wesentlichen dunkel erscheinen. Auf diese Weise lassen sich die Markierungen mit hoher Empfindlichkeit nachweisen. Zur Markierung wurden in der Vergangenheit zahlreiche Lumineszenzstoffe eingesetzt, die sehr breite Emissionsbanden besitzen. Typisch ist dies insbesondere für organische Farbstoffe, deren Lumineszenzlinienbreiten einige 20 50 nm und mehr betragen können. Ähnliche Linienbreiten besitzen auch viele klassische anorganische Lumineszenzstoffe.

EP 0 522 627 A1 beschreibt die Herstellung lumineszenzfähiger Molekularsiebe und deren Verwendung als Lampenleuchtstoff. Per Diffusion in Lösung werden die Reaktanden (Komplexbildner und Seltenerdionen) in die 25 Hohlräume von Zeolithen eingebracht, wo sie zu Chelatkomplexen abreagieren. Der Chelatkomplex ist im Inneren der Hohlräume fixiert.

Des Weiteren sind farbige Molekularsiebe, die Metallsalze als farbgebende 30 Komponente enthalten, seit langem unter dem Namen „Ultramarinfarbstoffe/-pigmente bekannt (Deutsches Reichspatent Nr. 1, 1877). Diese rein

- 2 -

anorganischen Systeme werden beispielsweise durch Erhitzen von Zeolith-Molekularsieben mit Alkalimetallsulfiden in nicht oxidierender Atmosphäre und anschließend in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen über 300°C hergestellt (JP-A-63-017 217; JP-A55-071 762).

5

Organische Farbstoffe werden in der Regel durch Behandeln von farblosen Molekularsieben mit Farbstofflösungen auf die Molekularsieve aufgebracht (siehe z.B. JP-A-63-0 17 217; JP-A-53-0 22 094 und JP-A-75-0 08 462). Dabei besteht insbesondere bei nur schwach an das Molekularsiebgerüst adsorbier-

10 ten neutralen Farbstoffen die Gefahr, dass diese bei Zugabe von Lösungsmitteln wieder von dem Molekularsieb abgewaschen werden. Eine Verbesserung der Haftung wird mit stark basischen Farbstoffen erreicht.

Der Einsatz von Pigmenten, bestehend aus einem anorganischen Träger

15 (oftmals Schichtmineralien, Zeolithe oder zeolithähnliche Materialien) und einem adsorbierten Färbemittel, in Lacken und Dispersionsfarben ist bekannt (JP-PS-75-0 08 452). Beim Einsatz dieser Pigmente ist es notwendig, die Zusammensetzung der Farbe so zu wählen, dass das Farbpigment nicht mit dem umgebenden Medium reagiert, in dem verwendeten Lösungsmittel

20 unlöslich ist und einheitlich sedimentiert, was insbesondere bei Mischfarben von Bedeutung ist. Dadurch werden viele für die Farbherstellung interessante Löse- und Bindemittel ausgeschlossen und die Möglichkeiten der Mischfarbenherstellung unter Verwendung der beschriebenen Pigmente stark eingeschränkt.

25

Die genannten Nachteile werden durch eine irreversible Fixierung von Farbstoffen in den Hohlräumen von geeigneten Molekularsieben umgangen. DE 41 26 461 beschreibt die Herstellung solcher Materialien sowie deren Einsatz als Pigment und optischen Datenspeicher. Farbstoffe, wie z.B. Phtha-

locyanine, Phenoxazine, Azofarbstoffe usw. werden irreversibel fixiert, indem das Molekularsieb um den Farbstoff herum in-Situ gebildet wird. Diese Technik wird allgemein als „Crystallisation-Inclusion“ bezeichnet (G. Schulz-Ekloff „Nonlinear optical effects of dye-loaded molecular sieves“ in Advanced Zeolite Science and Application Studies in Surface Sciences Catalysis, Vol. 85 (1994), 145 - 175). Eine weitere Methode zur irreversiblen Fixierung von Farbstoffen in Molekularsieben, die „ship-in-the-bottle-Synthese“, wurde z.B. von G. Meyer et al. beschrieben (Zeolites 4 (1984), 30). Hierzu werden Übergangsmetall-ausgetauschte Zeolithe mit o-Phthalodinitril umgesetzt, wobei der Farbstoff (Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Phthalocyanin) in den ca. 12 Å großen Superkäfigen des Faujasits gebildet wird. Da diese Superkäfige nur durch ca. 7 Å bis 8 Å große Öffnungen zugänglich sind, kann zwar das Phthalodinitril in die Hohlräume hineindiffundieren, ein Herausdiffundieren des gebildeten Farbstoffes ist jedoch aus sterischen Gründen nicht mehr möglich.

Basierend auf dieser sog. „ship-in-the-bottle“-Synthesetechnik beschreiben WO 93/17965, DE 42 07 339 A1 und DE 41 31 447 A1 die Herstellung von auf Molekularsieben basierenden Farbmitteln. Es werden indigoide Farbstoffe, Azofarbstoffe sowie Chinizarinfarbstoffe in Molekularsiebe aus den Klassen Zeolithe und zeolithähnliche Materialien eingebaut.

Den beschriebenen Systemen und Verwendungszwecken gemein ist, dass die Lumineszenzstoffe ihre charakteristischen Eigenschaften behalten, die sie auch in Lösungen oder als Pulver besitzen. Durch den Einbau in den Zeolithen werden insbesondere bei organischen Farbstoffen lediglich leichte Verschiebungen und Verbreiterungen der Spektralbanden beobachtet. Für die Anwendung als Markierung sind diese Effekte jedoch nicht von Vorteil. Da sie die Emissionsbanden zahlreicher verschiedener Lumineszenzstoffe über-

lappen, wird die Selektivität des Nachweises der Substanzen stark eingeschränkt. Obwohl chemisch unterschiedliche Stoffe vorliegen, sind die Unterschiede ihrer Emissionsbanden oft so gering, dass ihre Lumineszenz über einen breiten Spektralbereich mit aufwändigen Mitteln untersucht werden
5 muss, damit eine Identifizierung überhaupt möglich ist. Für viele Anwendungen ist der Aufwand einer eindeutigen Identifizierung deshalb so hoch, dass er nur in Ausnahmefällen durchgeführt werden kann.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Wertdokument sowie
10 ein Sicherheitselement zur Markierung von beliebigen Produkten mit wenigstens einem Lumineszenzstoff vorzuschlagen, der einfach nachweisbar und identifizierbar ist.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand von Unteransprüchen
15

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird als Echtheitsmerkmal für Wertdokumente ein lumineszierendes System verwendet, bei dem die Linienbreite von Farbstoffen durch den Effekt der stimulierten Emission stark verringert
20 wird, um in einem ausgewählten Spektralbereich eine möglichst große Anzahl charakteristischer schmalbandiger Lumineszenzlinien verschiedener Farbstoff-Matrix-Systeme unterscheiden zu können. Die stimulierten Emissionsprozesse werden dadurch hervorgerufen, dass sich die Farbstoffe in einem Resonator befinden, der die Farbstoffe umschließt. Der Resonator
25 wird von einem Molekularsieb-Kristallit gebildet, dessen Oberflächen die Lumineszenz der Farbstoffmoleküle einschließt. Die Lumineszenzstrahlung wird dabei über Mikrodefekte in diesen Oberflächen ausgekoppelt.

Bei diesen Systemen handelt es sich um farbstoffbeladene Molekularsiebe, welche stimulierte Emission zeigen. Sie wurden erstmals auf der 10. Deutschen Zeolith-Tagung vorgestellt. Es handelte sich hierbei um mit Pyridin-2 beladene Molekularsiebe vom Typ Al PO-5. Der Effekt wurde ebenfalls an
5 einem Molekularsieb Al PO-5 beobachtet, das mit Rhodamin dotiert und mittels „Crystallisation-Inclusion“ hergestellt wurde.

Gemäß der Erfindung können jedoch auch beliebige andere farbstoffbeladene Molekularsiebe, die eine stimulierte Emission zeigen, verwendet werden.
10 Als Farbstoffe können neben Vertretern aus den Klassen der Pyridine und Rhodamine auch Farbstoffe aus der Klasse der Cyanine oder Coumarine oder beliebige andere Farbstoffe aus der Klasse der Laserfarbstoffe eingesetzt werden. Die Spektraleigenschaften der Farbstoffe können dabei durch eine entsprechende chemische Modifikation des Chromophors eingestellt
15 werden. Es können auch mehrere unterschiedliche Farbstoffe in einem Molekularsieb vorgesehen werden.

Bei dem verwendeten Molekularsieb handelt es sich vorzugsweise um ein Molekularsieb mit Kanalstruktur und geeigneter Morphologie, wie z.B. aus
20 den Klassen AFI, LTL, MFI, M41S. Im Speziellen können beispielsweise ALPO-5, SAPO-5 (AFI-Klasse) sowie weiterhin MAPO und MAPSO, ELAPO und ELAPSO verwendet werden. Hierbei steht M für ein beliebiges Metall, wie z.B. Mn, Mg, Co, Fe, Cr, Zn und EL für ein Element, wie z.B. Li, Be, B, Ti, As, Ga, Ge.

25

Um die Lichtechtheit des Materials zu erhöhen, kann zusätzlich zum Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs ein UV-Absorber und/oder ein UV-Stabilisator auf der Basis von sterisch gehinderten Aminen (HALS), vorzugsweise in einer Dosierung von 0,5 bis 3 Gew.% eingelagert werden. Auf

diese Weise wird zusätzlich eine Photo-Stabilisierung außerhalb des UV-Bereichs, insbesondere bei der Wellenlänge des Farbstoffs erreicht. Als UV-Absorber kann beispielsweise Tinuvin-P, Tinuvin 928 (Ciba Geigy) verwendet werden. Bei den sterisch gehinderten Aminen handelt es sich beispielsweise um Tinuvin 144 (Ciba Geigy), Tinuvin 123 (Ciba Geigy), HALS 3051 (Clariant) oder Derivate derselben.

Diese die Lichtechtheit erhöhenden Stoffe müssen nicht notwendigerweise in die Hohlräume des Molekularsiebes eingebracht werden, sondern können sich auch in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebes befinden.

Soll neben der Lichtechtheit auch die chemische Stabilität erhöht werden, so können statt der oder zusätzlich zu den UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber auch Antioxidante mit in die Hohlräume eingebaut werden.

Die Erfindung beruht nun auf der Erkenntnis, dass sich diese Systeme sehr vorteilhaft für Markierungsanwendungen eignen, da ein teilcheninterner Resonator dazu benutzt wird, die Lumineszenzlinienbreite des Systems bei geeigneter Anregung stark zu verringern. Es lässt sich deshalb eine große Anzahl verschiedener Farbstoffe über die spektrale Lage ihrer Lumineszenzspektren unterscheiden. D.h., mit Hilfe dieser Farbstoffe kann eine Vielzahl von Codierungen dargestellt werden. Die Zahl der unterschiedlichen Markierungen kann noch weiter erhöht werden, wenn zusätzlich die Intensität der emittierten Strahlung ausgewertet wird, die proportional zur Menge des vorhandenen Lumineszenz- bzw. Farbstoffes ist.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Idee können so unterschiedlichste Codierungssysteme gebildet werden. Beispielsweise kann ein Objekt mit verschie-

denen der oben beschriebenen Farbstoffe markiert werden. Die Codierung entsteht dabei durch das Vorhandensein bzw. Fehlen eines oder mehrerer Partikel.

- 5 Es sind jedoch auch Codierungssysteme denkbar, bei welchen sowohl die Zahl als auch der Aufbau (Auswahl der Farbstoff-Molekularsieb-Kombination) variiert werden. Bei schwacher Anregung entsteht so ein undurchsichtiges und spektral nur schwer zu trennendes Mischspektrum. Erst bei starker Anregung offenbaren die oben beschriebenen Partikel ihre besondere
- 10 Eigenschaft und treten aus dem breitbandigen Lumineszenzspektrum der Mischung hervor.

- Die charakteristischen Eigenschaften der Farbstoff-Molekularsieb-Systeme zeigen sich erst bei intensiver optischer Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge. Aufgrund des Schwellenverhaltens der Systeme muss die optische
- 15 Bestrahlungsstärke einen für die Systeme charakteristischen Schwellenwert überschreiten. Typische Schwellenwerte betragen 0,2 - 4 MW/cm². Als Anregungsquelle kommen Lichtquellen geeigneter Wellenlänge mit ausreichender Strahlungsleistung in Frage. Eine optische Vorrichtung kann verwendet werden, um das Licht der Anregungsquelle auf einen hinreichend
- 20 kleinen Fleck zu konzentrieren und so die Bestrahlungsstärke der Systeme zu erhöhen.

- Im Folgenden werden einige Beispiele der erfindungsgemäß verwendbaren
- 25 Farbstoffe bzw. Echtheitsmerkmale angegeben.

Beispiel 1

Es werden Farbstoffe aus der Klasse der Pyridine in ein geeignetes Molekularsieb, wie z.B. ein SAPO-5 Molekularsieb eingeschlossen. Bei Anregung mit
5 einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser absorbiert das farbstoffbeladene Molekularsieb im Bereich der Laserwellenlänge von 532 nm. Bei einer Laserleistungsdichte von 4 MW/cm² zeigt das farbstoffbeladene Molekularsieb im Bereich von ca. 680 nm ein sehr schmalbandiges laserartiges Fluoreszenzspektrum.

10

Beispiel 2

Es wird ein Farbstoff aus der Klasse der Rhodamine in ein geeignetes Molekularsieb, welches z.B. zum Strukturtyp MFI, LTL, EMT, M41S, AFI, CHA
15 gehört. Bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser und einer Laserleistungsdichte von 4 MW/cm² zeigt dieser Stoff im Bereich von 560 nm ein sehr schmalbandiges laserartiges Fluoreszenzspektrum.

Beispiel 3

20

Es wird ein Farbstoff aus der Klasse der Coumarine in ein geeignetes Molekularsieb, wie z.B. ein Al PO-5 Molekularsieb eingeschlossen. Bei Anregung mit einem Xe Cl-Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von 308 nm und einer Laserleistungsdichte von 4 MW/cm² zeigt das Molekularsieb im Bereich von
25 530 nm ein sehr schmalbandiges laserartiges Fluoreszenzspektrum.

Der Nachweis der Systeme muss den Nachweis mindestens einer der folgenden charakteristischen Eigenschaften der Systeme beinhalten, um eine

Abgrenzung gegenüber herkömmlichen, nicht stimuliert emittierenden Lumineszenzstoffen zu ermöglichen.

- Der charakteristische Intensitätsanstieg in einem schmalen Wellenlängenbereich bei überschwelliger Anregung kann bei Beobachtung durch das charakteristische Schwellenverhalten des Intensitätsanstiegs bei Erhöhung der Bestrahlungsstärke mittels eines geeigneten spektral einengenden Elements im Nachweiskanal nachgewiesen werden.
- 10 Die charakteristische Lumineszenzlinienverschmälerung kann durch den Vergleich der Intensitäten in dem für das Farbstoffsystem charakteristischen engen Wellenlängenbereich mit der Intensität in anderen Wellenlängenbereichen nachgewiesen werden. Dies geschieht z.B. mittels eines Spektrometaraufbaus hinreichender spektraler Auflösung oder durch Messung in verschiedenen Nachweiskanälen, die durch geeignete spektral selektive Elemente die Intensität in dem benötigten Spektralbereich messen. Bei überschwelliger Anregung beobachtet man eine charakteristische Spektralverteilung mit einem Intensitätsmaximum bei der charakteristischen Wellenlänge bzw. charakteristische Intensitätsverhältnisse in den verschiedenen Kanälen,
- 15 20 die mit herkömmlichen Lumineszenzfarbstoffen nicht auftreten.

- Die charakteristische Verkürzung der Lumineszenzlebensdauer bei der charakteristischen Wellenlänge des Farbstoffsystems auf typischerweise < 300 ps ermöglicht ebenfalls die Unterscheidung der Systeme von herkömmlichen Lumineszenzfarbstoffen (typische Lebensdauer > 3 ns). Hierfür werden Anregungsquellen benötigt, deren Abschaltzeiten deutlich kürzer sind als die Lebensdauer der herkömmlichen Lumineszenzfarbstoffe. Auch die Abklingzeiten von Detektor und Nachweiselektronik müssen vergleichbar schnell sein.
- 25

Als weitere charakteristische Eigenschaft der Systeme tritt die Sättigung des optischen Übergangs erst bei sehr viel höheren Lumineszenzintensitäten auf, so dass mit diesen Systemen wesentlich höhere Lumineszenzintensitäten
5 beobachtet werden können als bei herkömmlichen Lumineszenzstoffen.

Die beschriebenen Molekularsiebe bilden bei geeigneter Synthese Mikrokristalle oder kristallähnliche Strukturen, die im Folgenden als Partikel bezeichnet werden. Die Partikel können direkt zur Markierung beliebiger Gegenstände, insbesondere von Wertpapieren, Pässen, Formularen, CDs oder
10 sonstigen Produkten des täglichen Bedarfs benutzt werden. Die einfachste Möglichkeit besteht dabei darin, die Partikel einer Druckfarbe zuzusetzen. Die Partikel können jedoch auch direkt dem Material des Gegenstandes zugesetzt werden. Dies ist beispielsweise sinnvoll, wenn der zu sichernde Gegenstand ein Werdokument, wie eine Banknote oder eine Ausweiskarte ist.
15 Im Fall der Banknote werden die Partikel vorzugsweise der Papiermasse während der Herstellung des Banknotenpapiers zugesetzt. Bei Ausweiskarten dagegen kann eine der Deck- oder Inlettschichten im Volumen mit den Partikeln versetzt sein. Ebenso können die Partikel auch direkt in ein Polymer eingebettet werden.
20

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Echtheitsmerkmal bzw. der oder die farbstoffbeladenen Molekularsiebe auch mit einer Art Tarnstoff kombiniert werden. In diesem Fall werden für die Erzeugung einer Markierung zwei Lumineszenzstoffe verwendet, wobei einer der
25 Stoffe ein herkömmlicher Lumineszenzstoff und der andere ein erfindungsgemäßes farbstoffbeladenes Molekularsieb ist. Bei unterschwelliger Anregung verhalten sich beide Stoffe gleich, während sich bei überschwelliger Anregung das Emissionsverhalten des farbstoffbeladenen Molekularsiebs,

wie bereits erläutert, verändert. Wird nun beispielsweise ein Barcode mit den erfindungsgemäßen Partikeln gedruckt und die Zwischenräume des Barcodes mit dem herkömmlichen Lumineszenzstoff, so ist bei unterschwelliger Anregung lediglich ein einheitlich lumineszierendes Feld nachzuweisen. Bei überschwelliger Anregung der erfindungsgemäßen Partikel ergeben sich im Emissionsspektrum im Bereich der Balken des Barcodes schmale Lumineszenzpeaks und machen auf diese Weise den Code sichtbar. Mit Hilfe dieses Prinzips können selbstverständlich auch beliebige andere Codierungen oder Informationen dargestellt werden.

10

Die Stoffe, herkömmlicher Lumineszenzstoff und erfindungsgemäßes Molekularsieb, können auch gemeinsam in einer Druckfarbe oder einem anderen Trägermaterial enthalten sein. In diesem Fall dient die überschwellige Anregung des Molekularsiebes als zusätzliches Echtheitsmerkmal und erhöht somit die Fälschungssicherheit.

15

Weitere Ausführungsbeispiele sowie Vorteile der Erfindung werden anhand der Figuren erläutert. Es wird darauf hingewiesen, dass es sich hierbei lediglich um Prinzipskizzen handelt, die keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit oder maßstabsgetreue Darstellung erheben.

20

Es zeigen:

Fig. 1 erfindungsgemäßes Wertdokument mit einem erfindungsgemäßen Echtheitsmerkmal,

25

Fig. 2 Schnitt entlang A - A des Wertdokuments in Fig. 1,

Fig. 3 Schnitt entlang A - A einer weiteren Ausführungsform des

erfindungsgemäßen Werdokuments,

Fig. 4 Absorptionsspektrum eines erfindungsgemäßen Echtheits-
merkmals,

5

Fig. 5 Emissionsspektrum eines erfindungsgemäßen Echtheitsmerk-
mals,

Fig. 6 Verhalten der Emissionsintensität in Abhängigkeit von der
10 Anregungsintensität eines erfindungsgemäßen Echtheitsmerk-
mals.

Fig. 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Werdokument 1 mit einem erfindungs-
gemäßen Sicherheitselement 2. Im gezeigten Beispiel besteht das Sicherheits-
15 element 2 aus einem strichliert gezeichneten Bereich, in dem das eigentliche
Echtheitsmerkmal, ein Aufdruck 3, angeordnet ist. Dieser Aufdruck 3 enthält
die erfindungsgemäßen farbstoffbeladenen Molekularsiebpartikel.

Alternativ könnte das Sicherheitselement 2 auch in Form eines Etiketts aus-
20 gebildet sein, welches das Echtheitsmerkmal 3 in Form eines Aufdrucks
trägt. Ebenso ist es denkbar, das Sicherheitselement 2 in Form eines Fadens
oder Bandes auszubilden, wobei das Echtheitsmerkmal 3 auf einem Träger-
material, vorzugsweise einer Kunststofffolie angeordnet wird. Dieses Band
kann entweder vollflächig auf der Oberfläche des Werdokuments 1 ange-
25 ordnet werden oder zumindest teilweise in das Werdokument eingebettet
sein. Diese Art der Einbringung bietet sich insbesondere bei Banknoten an,
die häufig mit sogenannten „Fenstersicherheitsfäden“ versehen werden.
Hier wird der Sicherheitsfaden quasi in das Papier während dessen Herstel-

lung eingewebt, so dass er in bestimmten Bereichen direkt an die Oberfläche des Papiers tritt.

Fig. 2 zeigt das in Fig. 1 dargestellte Wertdokument entlang der Linie A - A im Querschnitt. Der Aufdruck 3 auf dem Wertdokument 1, welcher im vor-
5 liegenden Fall das Echtheitsmerkmal bildet, enthält Partikel, die von einem farbstoffbeladenen Molekularsieb gebildet werden. Unter normaler Beleuchtung ist das Echtheitsmerkmal 3 üblicherweise nicht sichtbar, sondern wird erst nach Anregung mit entsprechender Strahlung erkennbar. Je nach ge-
10 wünschem Effekt kann das Echtheitsmerkmal 3 bzw. der das Echtheitsmerkmal 3 bildende Aufdruck auch weitere visuell durchaus sichtbare Farbstoffe enthalten. Hierbei ist allerdings darauf zu achten, dass diese zusätzlichen Farbstoffe im Emissionswellenlängenbereich der erfindungsgemäßen Partikel keine nennenswerte Absorption aufweisen.

15 Fig. 3 zeigt eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Wertdokuments 1 im Querschnitt entlang der Linie A - A. Hier besteht das Sicherheitsmerkmal 2 nicht nur aus dem Echtheitsmerkmal 3 in Form eines Aufdrucks, sondern es weist zusätzlich einen Tarnaufdruck 4 auf, der das Echtheitsmerkmal 3 im gesamten Bereich des Sicherheitselements 2 umgibt. D.h.,
20 die in Fig. 1 strichliert dargestellte Fläche ist vollständig mit dem Tarnaufdruck 4 versehen, ausgenommen der Bereich des Echtheitsmerkmals 3. Dieser Tarnaufdruck 4 enthält einen gewöhnlichen Lumineszenzstoff, der ebenfalls vorzugsweise im visuellen Spektralbereich transparent ist. Zusätzlich
25 zeigt dieser Lumineszenzstoff das gleiche Absorptions- und Emissionsverhalten wie die erfindungsgemäßen Partikel, so lange sie mit einer Laserleistungsdichte unterhalb des für diese Partikel charakteristischen Schwellwerts angeregt werden. Auf diese Weise kann ein entsprechender Detektor bei unterschwelliger Anregung das Sicherheitselement 2 lediglich als ein-

heitlich lumineszierende Fläche wahrnehmen. Bei überschwelliger Anregung ändert sich das Emissionsverhalten des Echtheitsmerkmals 3 und die durch das Echtheitsmerkmal 3 dargestellte Markierung tritt in Form von schmalen, sehr intensitätsstarken Emissionslinien aus dem lumineszierenden Unter-
 5 grund, der durch den Tarnaufdruck 4 gebildet wird, hervor.

Fig. 4 zeigt das Absorptionsspektrum eines erfindungsgemäßen farbstoffbe-
 ladenen Molekularsiebs im Bereich von 530 nm.

- 10 Wird für die Bestrahlung des Echtheitsmerkmals 3 eine Lichtquelle mit einer geringen Strahlungsdichte verwendet, so zeigt das Echtheitsmerkmal eine relativ breitbandige Lumineszenzemission, die auf spontaner Emission be-
 ruht und in Figur 5 durch die Kurve A dargestellt wird. Liegt die Strah-
 lungsdichte der Anregungslichtquelle allerdings oberhalb eines bestimmten
 15 Schwellwerts, so zeigen die in dem Molekularsieb eingeschlossenen Farb-
 stoffe eine stimulierte Emission. Hier zeigt das Material eine sehr schmal-
 bandige Emission im Bereich von 680 nm, wie durch die Kurve B in Fig. 5
 dargestellt.
- 20 Diesen Sachverhalt verdeutlicht Fig. 6. Die Emissionsintensität I_E wächst un-
 terhalb der Schwelle I_S nur langsam mit der Anregungsintensität. Oberhalb
 des Schwellwerts I_S setzt die stimulierte Emission des farbstoffbeladenen
 Molekularsiebs ein, so daß die Emissionsintensität sehr viel schneller mit der
 Anregungsintensität wächst. Hier wirkt das den Farbstoff umgebende Mole-
 25 kularsieb wie ein Laserresonator, der die vom Farbstoff emittierte Lumines-
 zenzstrahlung laserähnlich verstärkt.

Gemäß der Erfindung können auch mehrere Partikel, die aus unterschiedli-
 chen farbstoffbeladenen Molekularsieben bestehen, miteinander gemischt

- 15 -

werden. Bei unterschwelliger Anregung entsteht hierbei ein praktisch nicht auflösbares Emissionsspektrum, da sich die relativ breiten Emissionsbande der einzelnen Lumineszenzfarbstoffe stark überlappen. Erst bei überschwelliger Anregung verengen sich die Emissionslinien der einzelnen Farbstoffe
5 sehr stark und zeigen das oben beschriebene laserartige Verhalten. In diesem Zustand können die einzelnen Spektrallinien der Farbstoffe sehr gut voneinander unterschieden werden.

Patentansprüche

1. Werdokument (1), wie Wertpapier, Ausweiskarte oder dergleichen, mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal (3) in Form einer lumineszierenden Substanz, wobei die lumineszierende Substanz (3) Partikel aufweist, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur einen optischen Resonator ausbildet, in dem zumindest ein Farbstoff zu stimulierter Emission angeregt werden kann, wobei der Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht.
2. Werdokument (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz (3) verschiedene Partikel aufweist, die aus unterschiedlichen farbstoffbeladenen Molekularsieben bestehen.
3. Werdokument (1) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Molekularsiebe mit Kanalstruktur, wie z.B. aus den Klassen Aluminophosphate eingesetzt werden.
4. Werdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffmoleküle aus der Klasse der Laserfarbstoffe eingesetzt werden.
5. Werdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Spektraleigenschaften des Farbstoffs durch Wahl der Endgruppen eingestellt wird.

6. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekularsieb verschiedene anregbare Farbstoffe aufweist.
- 5 7. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Wertdokument (1) ein weiteres Echtheitsmerkmal aufweist.
8. Wertdokument (1) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das
10 zweite Echtheitsmerkmal ein weiterer Lumineszenzstoff ist, der vorzugsweise die gleiche Körperfarbe aufweist wie die lumineszierende Substanz.
9. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz (3) im Volumen des
15 Wertdokuments (1) vorliegt.
10. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz (3) einer Druckfarbe zugemischt ist.
20
11. Wertdokument (1) nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckfarbe in Form einer Codierung, insbesondere eines Barcodes aufgebracht ist.
- 25 12. Wertdokument (1) nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckfarbe mit der lumineszierenden Substanz von einer zweiten Druckfarbe mit einer weiteren lumineszierenden Substanz umgeben ist.

13. Werdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch **gekennzeichnet**, dass die Druckfarbe zumindest bereichsweise auf dem Werdokument (1) oder einem Träger aufgebracht ist, der mit dem Werdokument (1) verbunden ist.

5

14. Werdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch **gekennzeichnet**, dass die lumineszierende Substanz (3) in oder auf einem Sicherheitselement (2) angeordnet ist, das mit dem Werdokument verbunden ist.

10

15. Sicherheitselement (2) mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal (3) in Form einer lumineszierenden Substanz, wobei die lumineszierende Substanz (3) Partikel aufweist, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur einen optischen Resonator ausbildet, in dem zumindest ein Farbstoff zu stimulierter Emission angeregt werden kann, wobei der Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht.

15

20

16. Sicherheitselement (2) nach Anspruch 15, dadurch **gekennzeichnet**, dass das Sicherheitselement (2) wenigstens ein Trägermaterial aufweist, in dessen Volumen oder auf dessen Oberfläche die lumineszierende Substanz (3) angeordnet ist.

25

17. Sicherheitselement (2) nach Anspruch 15 oder 16, dadurch **gekennzeichnet**, dass das Sicherheitselement (2) die Form eines Streifens, Bandes oder Etiketts aufweist.

18. Verfahren zur Markierung von Produkten, wobei das Produkt mit einer lumineszierenden Substanz versehen wird, die Partikel aufweist, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur einen optischen Resonator ausbildet, in dem zumindest ein Farbstoff zu stimulierter
- 5 Emission angeregt werden kann, wobei der Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht.
- 10
19. Verfahren zur Überprüfung einer lumineszierenden Substanz, die Partikel aufweist, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur einen optischen Resonator ausbildet, in dem zumindest ein Farbstoff zu stimulierter Emission angeregt werden kann, wobei der
- 15 Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht, wobei die Linienverschmälerung und -verschiebung und/oder das Schwellenverhalten und/oder die Lebensdauerverkürzung als Echtheitsmerkmal verwendet werden.
- 20
20. Verwendung von farbstoffbeladenen Molekularsieben, welche ohne äußeren Resonator eine stimulierte Lumineszenz zeigen, zur Markierung von
- 25 Produkten.

1 / 3

FIG.1

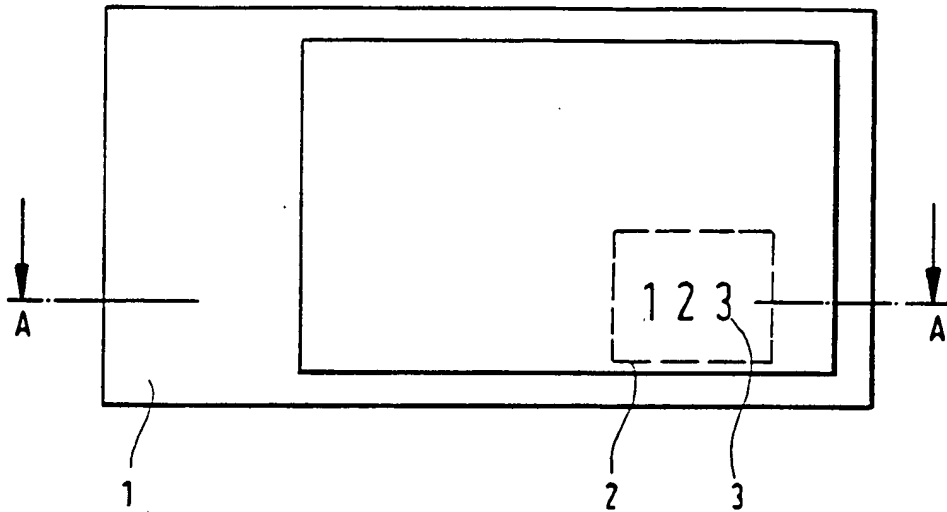
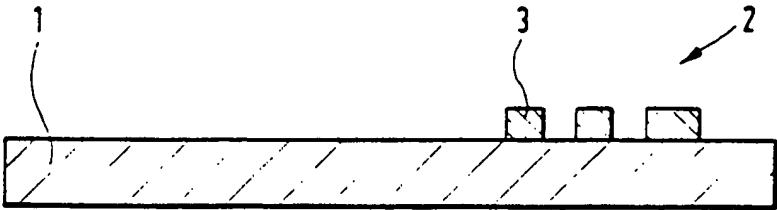


FIG.2



2/3

FIG. 3

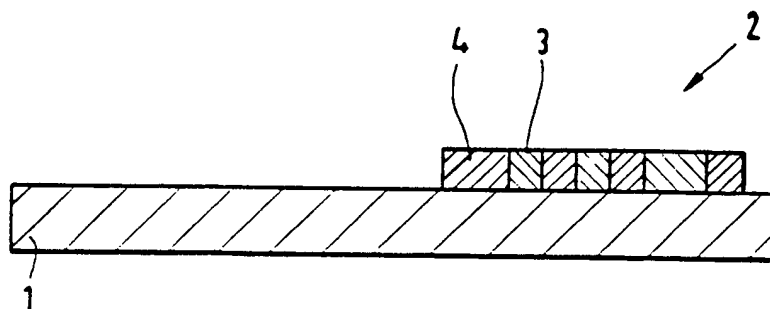
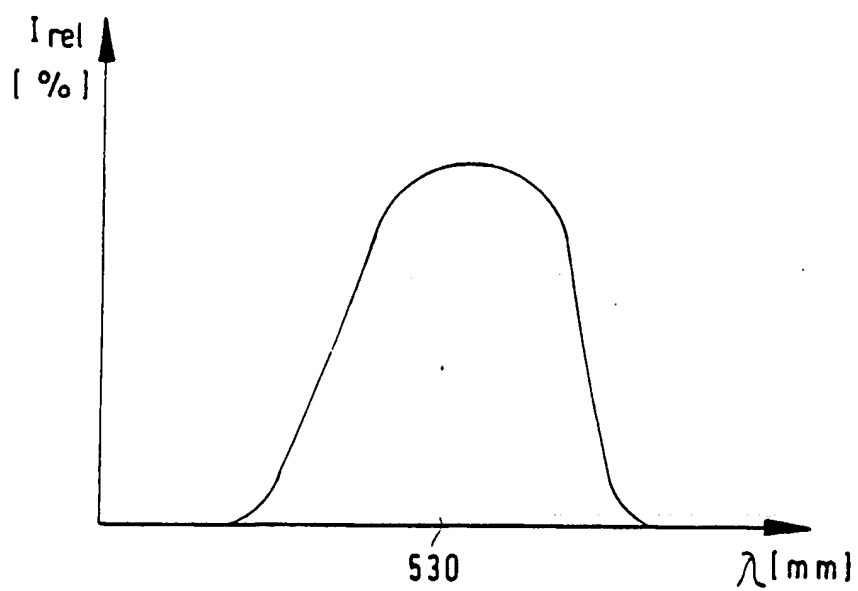


FIG. 4



3/3

FIG. 5

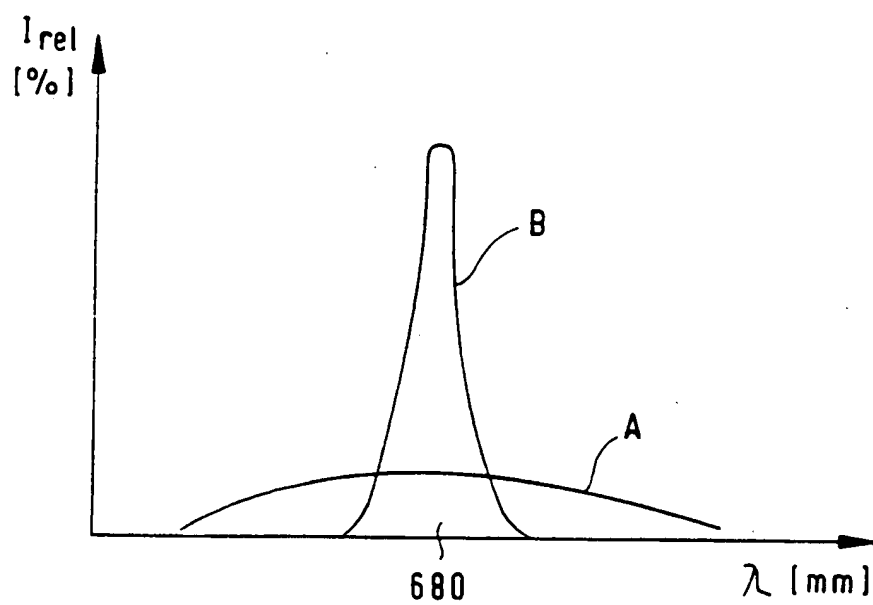
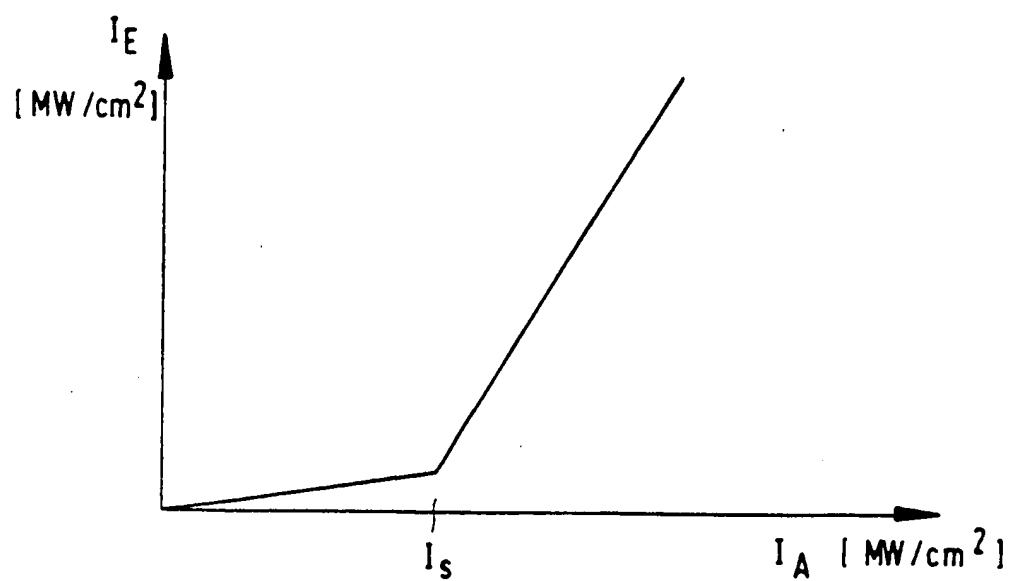


FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No.
PCT/E 0/04694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B42D15/00 C09D11/00 D21H21/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B42D C09D D21H B41M C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 08 543 A (BUNDESDRUCKEREI) 17 September 1998 (1998-09-17) abstract ---	1
A	WO 97 10307 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 20 March 1997 (1997-03-20) abstract ---	1
A	DE 41 26 461 A (HOPPE RAINER) 11 February 1993 (1993-02-11) cited in the application claims 1,13,14 ---	
A	EP 0 522 627 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 13 January 1993 (1993-01-13) cited in the application ---	
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2000

Date of mailing of the international search report

23/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 100 587 A (ROGER L. CLOUGH) 31 March 1992 (1992-03-31) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information about patent family members

International Application No

PCT/E 0/04694

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19708543 A	17-09-1998	CN 1249715 T WO 9839163 A EP 0964791 A PL 335447 A ZA 9801837 A	05-04-2000 11-09-1998 22-12-1999 25-04-2000 03-03-1999
WO 9710307 A	20-03-1997	US 5837042 A AU 714019 B AU 6936496 A EP 0850281 A JP 11510213 T	17-11-1998 16-12-1999 01-04-1997 01-07-1998 07-09-1999
DE 4126461 A	11-02-1993	NONE	
EP 522627 A	13-01-1993	DE 4122009 A DE 59203548 D ES 2083069 T JP 5194941 A	07-01-1993 12-10-1995 01-04-1996 03-08-1993
US 5100587 A	31-03-1992	US 4997597 A	05-03-1991

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B42D15/00 C09D11/00 021H21/48		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B42D C09D D21H B41M C01B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 08 543 A (BUNDESDRUCKEREI) 17. September 1998 (1998-09-17) Zusammenfassung ---	1
A	WO 97 10307 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 20. März 1997 (1997-03-20) Zusammenfassung ---	1
A	DE 41 26 461 A (HOPPE RAINER) 11. Februar 1993 (1993-02-11) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,13,14 ---	
A	EP 0 522 627 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 13. Januar 1993 (1993-01-13) in der Anmeldung erwähnt --- <div style="text-align: right;">-/-</div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: x-small;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-size: large;">10. Oktober 2000</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-size: large;">23/10/2000</div>
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-size: large;">Girard, Y</div>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/EP 00/04694

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 100 587 A (ROGER L. CLOUGH) 31. März 1992 (1992-03-31) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur Patentfamilie gehören

Intern. Patentzeichen
PCT/E: J/04694

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19708543 A	17-09-1998	CN 1249715 T WO 9839163 A EP 0964791 A PL 335447 A ZA 9801837 A	05-04-2000 11-09-1998 22-12-1999 25-04-2000 03-03-1999
WO 9710307 A	20-03-1997	US 5837042 A AU 714019 B AU 6936496 A EP 0850281 A JP 11510213 T	17-11-1998 16-12-1999 01-04-1997 01-07-1998 07-09-1999
DE 4126461 A	11-02-1993	KEINE	
EP 522627 A	13-01-1993	DE 4122009 A DE 59203548 D ES 2083069 T JP 5194941 A	07-01-1993 12-10-1995 01-04-1996 03-08-1993
US 5100587 A	31-03-1992	US 4997597 A	05-03-1991